

Title	Morphology-Retaining Carbonization of Helical Aromatic Conjugated Polymers and Their Characteristic Properties(Abstract_要旨)
Author(s)	Bairu, Yan
Citation	Kyoto University (京都大学)
Issue Date	2017-03-23
URL	https://doi.org/10.14989/doctor.k20408
Right	学位規則第9条第2項により要約公開; 許諾条件により本文は2020-04-01に公開; 許諾条件により要約は2018-03-23に公開; 許諾条件により要旨は2017-06-23に公開
Type	Thesis or Dissertation
Textversion	ETD

京都大学	博士（工学）	氏名	閻 柏如
論文題目	Morphology-Retaining Carbonization of Helical Aromatic Conjugated Polymers and Their Characteristic Properties （ヘリカル芳香族共役ポリマーの形態保持炭素化とその特性評価）		
<p>（論文内容の要旨）</p> <p>本論文は、形態制御したヘリカル芳香族共役ポリマーおよび天然ポリマーを前駆体とし、その形態保持炭素化によるグラファイト材料の創製と特性評価についての結果をまとめたものであり、序論、本編 5 章と結論から成る。</p> <p>序論では、本研究の背景である共役ポリマー、ウィスカー、キラルネマチック液晶、電解重合、固相重合、固相炭素化および形態保持炭素化について概説している。また、本論文のアウトラインについて簡単に解説している。</p> <p>第 1 章では、ウィスカー形態を有するヘリセン様自己集合ヘリカルポリメタフェニレン（PMP）誘導体を前駆体とし、巨視的配向カーボンおよびグラファイトウィスカーを調製した。まず、ポリマー側鎖の安息香酸エステル部位の加水分解反応により、炭素化前駆体であるカルボキシ基置換 PMP 誘導体を合成した。合成した PMP 誘導体を 800 °C で炭素化したところ、前駆体のランダムに配向したウィスカー形態が保持されていることを光学顕微鏡および走査型電子顕微鏡により確認した。さらに、得られた炭素化物の 2600 °C 処理により、グラファイトウィスカーを調製した。</p> <p>次に、ポリテトラフルオロエチレンの配向基板を作製し、この基板上で PMP 誘導体を自己組織化させることにより、巨視的に配向したポリマーウィスカーを調製した。さらに、前述と同様の炭素化手法により、巨視的配向カーボンおよびグラファイトウィスカーを調製した。調製した巨視的配向カーボンウィスカーは、その長軸と平行な方向の電気伝導度が垂直な方向よりも高く、有意な電氣的異方性を示した。以上のことから、炭素化後も前駆体の形態を保持する上で、事前のエステル分解反応プロセスが非常に有効であることが明らかとなった。</p> <p>第 2 章では、ポリエチレンジオキシチオフエン（PEDOT）フィルムを新たな炭素化基板として利用するヘリカルグラファイトフィルムの調製法を開発した。炭素化前駆体であるヘリカル PEDOT は、キラルネマチック液晶およびモノマーである <i>bis</i>-EDOT、電解質から成る不斉反応溶媒中での電解重合により合成した。キラルネマチック液晶は、ネマチック液晶へ少量の多置換型軸性キラルビナフチル誘導体をキラルドーパントとして添加することで調製した。本章では従来型のキラルドーパントに加え、母液晶であるシアノビフェニル系ネマチック液晶と高い相溶性を有するシアノビフェニル基置換型キラルドーパントを新たに用いた。合成されたヘリカル PEDOT のフィブリル束間距離は、添加するキラルドーパントのらせん誘起力とよく相関した。また、合成したヘリカル PEDOT フィルムの円偏光二色性スペクトル測定により、ドープ状態や脱ドープ状態に関わらず、明確なコットン効果を示すことを確認した。ヘリカルグラファイトフィルムを調製する際、石英板や炭素板を前駆体ポリマーフィルムの支持基板として用いる従来の手法では、前駆体と基板の熱収縮率が大きく異なるため、スパイラル形態を保持することは困難であった。一方で、ヘリカル PEDOT フィルムと同じ熱収縮率をもつ PEDOT フィルムを炭素化基板として用いた場合、熱収縮に伴う歪みが大幅に軽減され、結果として従来よりも大面積でかつ巻きの向きを容易に判別できるヘリカルグラファイトフィルムの調製に成功した。</p>			

京都大学	博士（工学）	氏名	閻 柏如
<p>第 3 章では、脂肪族および芳香族を問わず、共役ポリマーを新たな前駆体ポリマーとして、形態が制御されたさまざまなグラファイト化材料を創製することにより、固相炭素化法の優位性を実証した。形態制御した共役ポリマーの固相炭素化において、炭素化後もその形態を保持し、かつ収率を高める方法の一つとして、その前駆体処理が有効であった。例えば、力学的に高度に延伸配向したポリアセチレン（PA）フィルムへヨウ素ドーピング処理を施した上で炭素化およびグラファイト化することにより、高導電性と良好な力学的性質を併せもつ異方性グラファイトフィルムを高収率で得られることが明らかとなった。また、ドーブしたらせん状 PA やヘリカル PEDOT を前駆体とすることで、階層的に配列したフィブリル構造とスパイラル形態をもつヘリカルグラファイトを調製した。さらに、側鎖にキラル置換基を有する芳香族 PMP 誘導体を自己集積化させることによりポリマーウィスカーを調製し、熱処理することで、グラファイトウィスカーを創製した。このように、共役ポリマーと炭素材料の分子構造の類似性を利用する本固相炭素化法により、前駆体の配向構造やヘリシティがそのまま保持されたグラファイト化材料の構築が可能となった。</p> <p>第 4 章では、固相重合により合成した PEDOT ファイバーを用いる高結晶性・高導電性グラファイトファイバーの調製を行った。本手法は、配向基板の利用や力学的延伸処理といった前処理を一切必要とせず、高度に配向したグラファイト化繊維材料を直接得る全く新しいアプローチである。得られたグラファイトファイバーの X 線回折パターンおよびラマン散乱スペクトル解析により、ドーブした固相重合 PEDOT を前駆体として用いる方が、脱ドーブした PEDOT を用いるよりも高い結晶性を有するファイバーが得られることを見出した。グラファイトファイバーの面内および面外方向からの走査型電子顕微鏡観察により、それぞれ層状およびプレート状の形態を形成していることを確認した。さらに、ファイバーの内部ではグラフェンのシート構造が板状組織と平行方向に高度に配向しており、その配向秩序度は 0.85 であった。また、ファイバー軸方向に沿った電気伝導度は 10^2 S/cm と高い数値を示した。次に、本手法を利用して作製したカーボン材料の応用展開として、アモルファス構造とポーラスな形態を有するカーボンフィルムを調製し、そのキャパシタンスをサイクリックボルタンメトリーおよび定電流充放電法により評価したところ、最高で 54.4 F/g と良好な値を示した。</p> <p>第 5 章では、天然に存在する非共役ポリマーであるアミロースを前駆体として、機能性グラファイト化材料の創製を目指した。まず、厳密に分子量が制御された酵素合成アミロースフィルムにヨウ素ドーピングを施し、炭素化およびグラファイト化することにより、カーボンおよびグラファイトフィルムを調製した。得られたカーボンフィルムは前駆体のフィルム形状を保持しており、ヨウ素ドーピングが前駆体の形状を保持する上で本質的に重要な役割を果たしていることを見出した。また、炭素化収率と前駆体へのヨウ素ドーピング量はよく相関した。さらに、得られたグラファイト化フィルムの結晶構造解析や形態観察を行い、スーパーキャパシタ電極材料としての応用を目指して、電気化学的手法を用いたキャパシタンス性能評価を行った。</p> <p>最後は結論であり、本論文で得られた成果について要約している。</p>			

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、形態制御したヘリカル芳香族共役ポリマーおよび天然ポリマーを前駆体とし、その形態保持炭素化によるグラファイト材料の創製と特性評価についてまとめたものであり、得られた主な成果は次のとおりである。

1. アルキル基が側鎖に置換した **PMP** 誘導体をカップリング重合により合成した。次に、自己集積化した **PMP** ポリマーウィスカーを炭素化前駆体とし、新規カーボンウィスカーを調製した。
2. キラルネマチック液晶を不斉液晶反応場として用い、**EDOT** および *bis*-**EDOT** を電解重合することでヘリカル **PEDOT** フィルムを合成した。得られたフィルムを熱処理することにより、特異ならせん形態と高い導電性を有するヘリカルグラファイトフィルムを調製した。
3. 延伸性 **PA** フィルムや **PMP** ポリマーウィスカー、およびヘリカル **PEDOT** フィルムを炭素化前駆体として用い、形態保持の観点から固相炭素化の優位性を明らかにした。
4. 高秩序構造をもつ **PEDOT** ファイバーを固相重合により合成し、その形態保持炭素化により高結晶性グラファイトファイバーを調製した。配向基板や延伸処理を必要とすることなく、完全配向に近いグラファイトファイバーを容易に創成する手法を見出した。
5. 分子量が厳密に制御された酵素合成アミロースを炭素化前駆体とし、形態が完全に保持された炭素化物を得た。前駆体処理であるヨウ素ドーピングの条件と炭素化収率の関連について考察するとともに、炭素化物のスーパーキャパシタ電極材料としての応用の可能性について検討した。

本論文は、高い導電性と同時にキラリティを有する新規ポリマーを合成し、その形態保持炭素化の実現と、スーパーキャパシタ電極材料としての特性について明らかにしたものであり、これらの成果は学術上、および實際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士（工学）の学位論文として価値あるものと認める。また、平成 29 年 2 月 23 日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行って、申請者が博士後期課程学位取得基準を満たしていることを確認し、合格と認めた。なお、本論文は、京都大学学位規程第 14 条第 2 項に該当するものと判断し、公表に際しては、(平成 32 年 3 月 31 日までの間) 当該論文の全文に代えてその内容を要約したものとすることを認める。

要旨公開可能日： 2017 年 6 月 23 日以降